

顕微ラマン分光装置および FT-IR 装置を用いた分析技術の修得

高澤 拓也*

1. はじめに

ラマン分光装置および FT-IR 装置は分析装置として広く用いられている。両機器は得意とする測定領域が相互に補い合う形となっており、材料に応じて使い分ける、もしくはセットで用いることにより幅広い材料の分析が可能となっている。また、その様な特徴から研究室での分析業務においても利用需要が増えている。

そこで本研修では、本学の産学官連携本部が所有する顕微ラマン分光装置および顕微 FT-IR を用いて、バルク、粉末、液体、薄膜等の様々な材料の分析を行い、両機器が得手、不得手とする材料を分類し把握する。また、実際の分析を通して両機器の操作技術、分析テクニック、知識の修得および向上を図る。

2. 実験装置および供試材料

2.1 実験装置

本研修には HORIBA SCIENTIFIC 社製顕微ラマン分光装置 LabRAM HR-800 (以下ラマン) および Thermo SCIENTIFIC 社製顕微 FT-IR 装置 Nicolet6700 + Nicolet Continuum (以下 IR) を用いた。ラマンについては光源として He-Ne レーザを用い、試料に合せて適宜フィルタや対物レンズの倍率を変更して測定した。露光時間は 30[s]、積算回数は 3 回とした。IR については反射法および ATR 法にて測定した。ATR 法は一回反射型の ZnSe クリスタルを用いており、反射法 ATR 法共に積算回数 32 回にて測定した。図 1 に両装置の外観を示す。

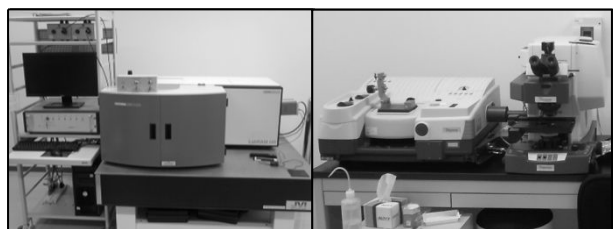


図 1 装置外観図 (左: ラマン 右: IR)

* 第 1 技術室 機械システム班

2.2 供試材料

供試材料には粉末、バルク、液体、薄膜の試薬や日用品、実験材料など計 17 種を用いた。今回測定した供試材料の一覧表を表 1 に示す。ラマンおよび IR の反射測定について、粉末やバルク、薄膜はガラスプレート上に乗せ、液体はガラス製のビンに入れて測定した。

表 1 供試材料一覧

粉末	炭酸カルシウム	酸化チタン (TiO2アナターゼ)	セルロース	h-BN	c-BN
バルク (繊維)	チョーク (炭酸カルシウム)	石英砂 (石英結晶)	石英綿 (石英ガラス)	純金属	鉛筆 (グラファイト)
薄膜	DLC (水素含有)	DLC (水素フリー)	TiN		
液体	エタノール	アセトン	水道水	純水	

3. 実験結果

3.1 蛍光の影響

図 2～図 5 にセルロースおよびチョークをラマン、IR (ATR 法) で測定した結果を示す。

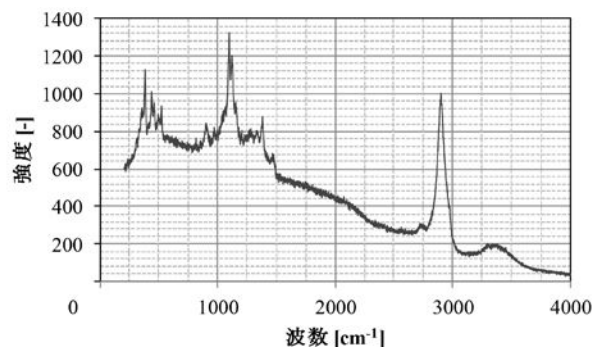


図 2 ラマンスペクトル__セルロース

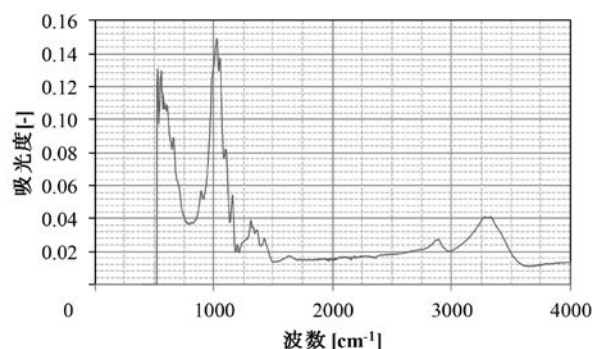


図 3 IR スペクトル(ATR)__セルロース

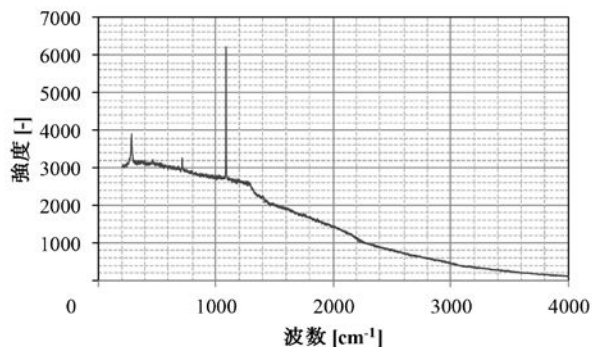


図 4 ラマンスペクトル__チョーク

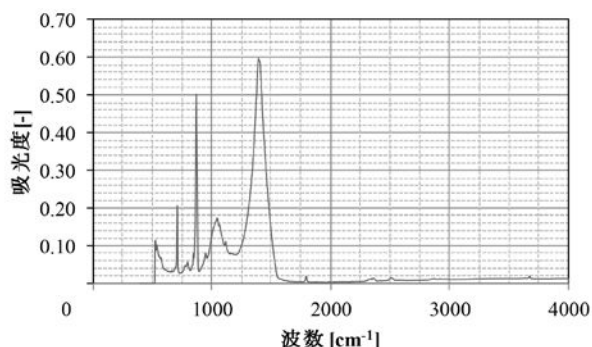


図 5 IR スペクトル(ATR)__チョーク

図 2, 図 4 よりラマンスペクトルは高波数側から低波数側にかけて基底強度が増加している。一方, 図 3, 図 5 の IR スペクトルでは基底吸光度は一定で平坦な形となっている。この原因として蛍光の影響が考えられる。ラマンでは弱い散乱光を測定しているため蛍光を発する試料ではその影響を受け, 傾いた波形となる。それに対し IR では赤外の吸収を測定しているため蛍光の影響を受けず, 基底が平坦になったと考えられる。よって, ラマンでは IR に比べピークが鋭い波形が得られるが, 蛍光が強く散乱光の強度自体が弱いセルロースの様な試料は不得手と考えられる。

3.2 振動モードによるスペクトルの差

図 6~図 9 に c-BN (立方晶窒化ホウ素) および h-BN (六方晶窒化ホウ素) をラマン, IR (ATR 法) で測定した結果を示す。

図 6, 図 8 よりラマンスペクトルでは c-BN において 1050, 1300[cm⁻¹]付近に 2 本, h-BN において 1370[cm⁻¹]付近に 1 本のピークが見られる。一方, 図 7, 図 9 の IR スペクトルでは c-BN において 1100[cm⁻¹]付近に 1 本, h-BN において 790, 1380[cm⁻¹]付近に 2 本のピークが見られ, ラマンと IR では得られるピークの本数が逆転している。この原因として両機器がスペクトルとして測定できる振動モードに違いがあるためだと考えられる。赤外では双

極子モーメントの変化する振動で, ラマンでは分極率が変化する振動でスペクトルが測定されるため, グラファイト状構造の h-BN とダイヤモンド状構造の c-BN の原子同士の結合形態の違いによって振動モードに差が出たことで, ピーク位置が変化したと考えられる。

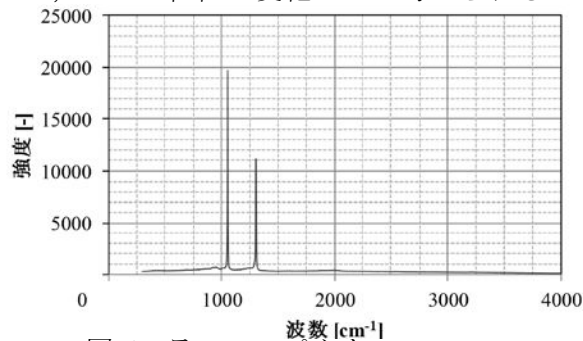


図 6 ラマンスペクトル__c-BN

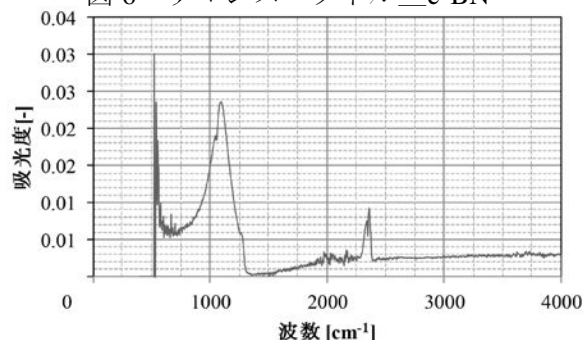


図 7 IR スペクトル(ATR)__c-BN

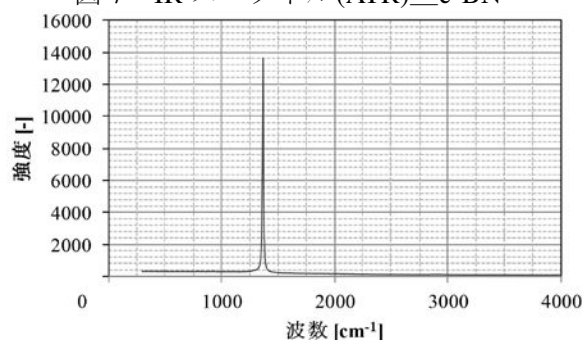


図 8 ラマンスペクトル__h-BN

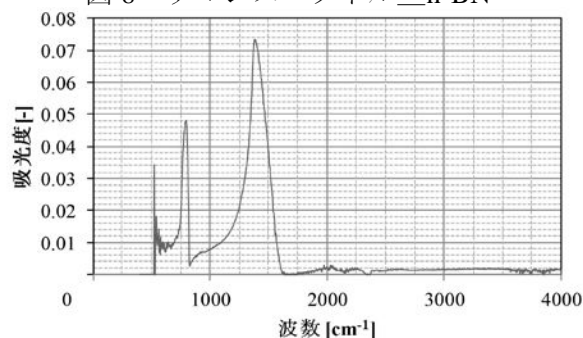


図 9 IR スペクトル(ATR)__h-BN

3.3 結晶構造の判定

図 10~図 13 に石英砂および石英綿をラマン, IR (ATR 法) で測定した結果を示す。

図 10 および図 12 よりラマンスペクトルでは石英砂と石英綿で波形が全く異なった形状

をしている。一方、図 11、図 13 より IR スペクトルでは石英砂と石英綿の波形に大きな差は見られない(2300[cm⁻¹]付近のピークは CO₂ によるもので石英砂のものではない)。ラマンでは測定対象の結晶性が高いほどピークが鋭く測定されるため、アモルファスと結晶の識別や結晶性の評価に適していると考えられる。

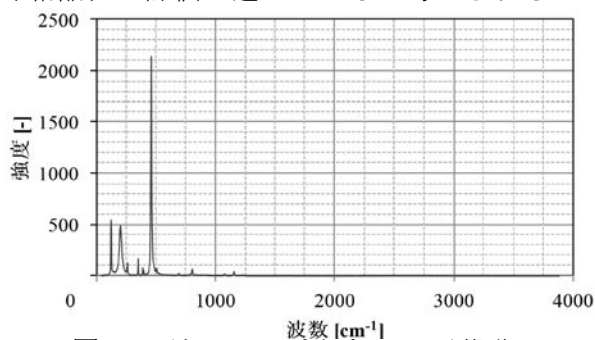


図 10 ラマンスペクトル__石英砂

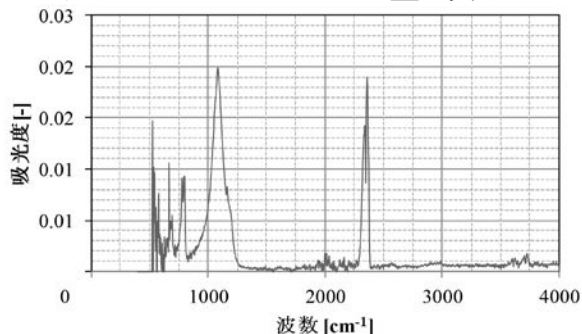


図 11 IR スペクトル(ATR)__石英砂

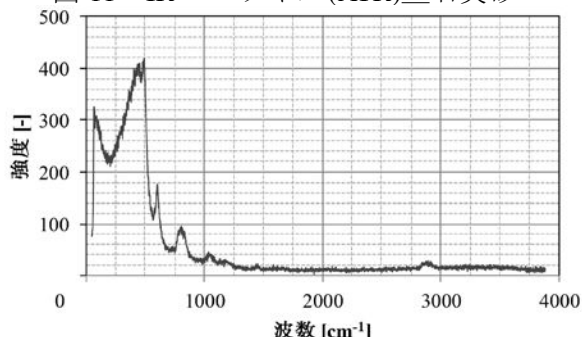


図 12 ラマンスペクトル__石英綿

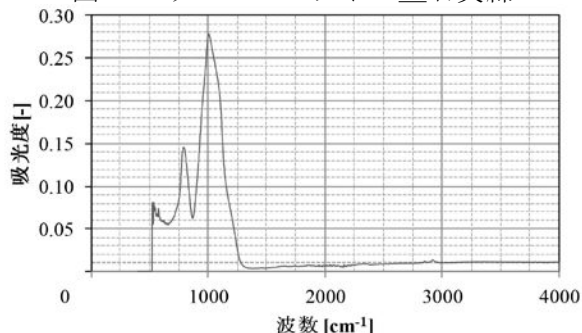


図 13 IR スペクトル(ATR)__石英綿

3.4 水の影響

図 14、図 15 に純水をラマン、IR (ATR 法) で測定した結果を示す。

図 14、図 15 よりラマン、IR の両スペクトル共に波形が測定されたが、ラマンスペクトルは IR スペクトルに比べて強度が非常に弱い値となっている。このことからラマンでは IR に比べて水のピークが他の物質のスペクトルに隠れる可能性が高く、水の影響に左右されない測定が可能であると考えられる。

図 14、図 15 よりラマン、IR の両スペクトル共に波形が測定されたが、ラマンスペクトルは IR スペクトルに比べて強度が非常に弱い値となっている。このことからラマンでは IR に比べて水のピークが他の物質のスペクトルに隠れる可能性が高く、水の影響に左右されない測定が可能であると考えられる。

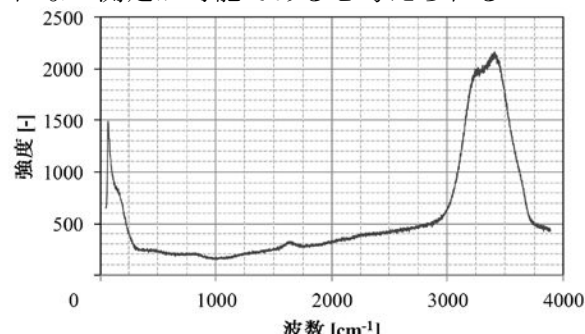


図 14 ラマンスペクトル__純水

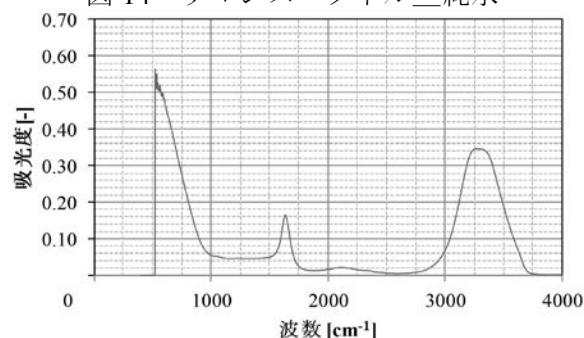


図 15 IR スペクトル(ATR)__純水

3.5 容器を用いた測定

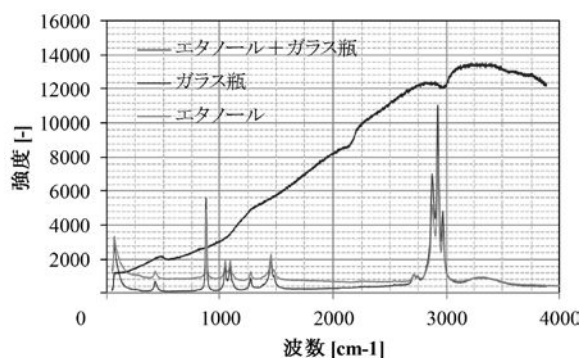
図 16、図 17 にエタノール単体、ガラス瓶単体、エタノールをガラス瓶に入れた状態をラマン、IR (反射法) で測定した結果を示す。

図 16、図 17 よりラマンではガラス瓶に入れた状態でもエタノール単体で測定した場合とほとんど変わらないスペクトルが得られているのに対し、IR (反射法) ではガラス瓶とほぼ同じスペクトルしか得られていない。この結果から、液体を瓶に入れて測定する場合、単体での測定と変わらないスペクトルが得られるラマンの方が優れていると考えられる。

同様に炭酸カルシウムを PP (ポリプロピレン) 製の透明な袋に入れて測定した結果を図 18、図 19 に示す。こちらもラマンでは一部袋の影響が見られるものの中身単体の波形を識別できるスペクトルが得られているのに対し、IR では若干中身に近い傾向が見られるものの、ほぼ袋のスペクトルに隠れてしまっている。よって袋に入れた測定についてもラマンの方がより鮮明な波形が得られると考えられる。

ただし、IR では装置を侵さない液体であれば ATR での測定は容器を用いずとも非常に簡

便かつ精度よく測定できるため、利便性の点でラマンより優れていると言える。



(エタノール, ガラス瓶, エタノール+瓶)

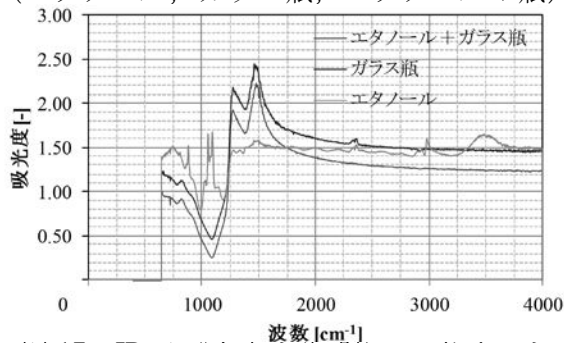


図 17 IR スペクトル(反射)―エタノール
(エタノール, ガラス瓶, エタノール+瓶)

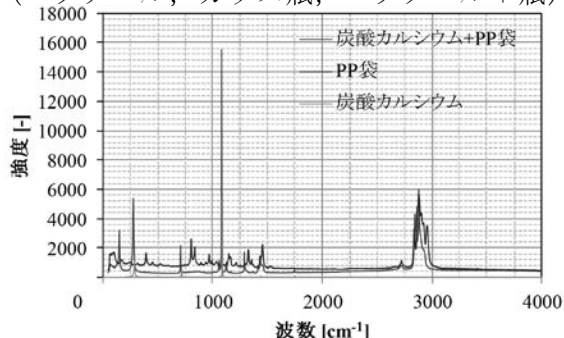


図 18 ラマンスペクトル―炭酸カルシウム
(PP 袋)

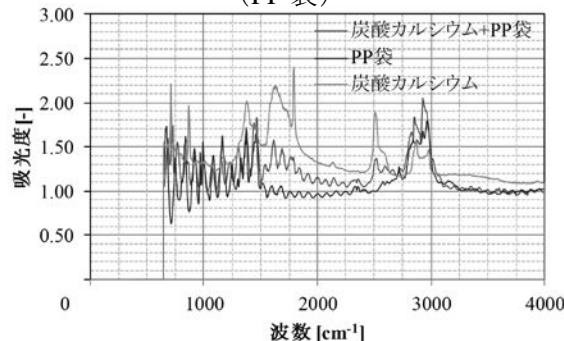


図 19 IR スペクトル(ATR)―炭酸カルシウム
(PP 袋)

3.6 分析結果の総括

全供試材料の測定結果を表 2 に示す。なお、図中の○は精度よく測定できたもの、△は測定できたが波形が不鮮明もしくは強度が弱いもの、×は波形が得られなかったものを示す。

表 2 分析結果一覧

粉末	炭酸カルシウム	酸化チタン (TiO ₂ アナターゼ)	セルロース	h-BN	c-BN
ラマン	○	○	△	○	○
FT-IR	○	△	○	○	○

バルク (繊維)	チョーク (炭酸カルシウム)	石英砂 (石英結晶)	石英綿 (石英ガラス)	純金属	鉛筆 (グラファイト)
ラマン	○(蛍光有)	○	○	×	○
FT-IR	○	○	○	×	×

薄膜	DLC (水素含有)	DLC (水素フリー)	TiN
ラマン	○	○	△
FT-IR	×	×	×

液体	エタノール	アセトン	水道水	純水
ラマン	○	○	△	△
FT-IR	○	○	○	○

表 2 よりラマンでは純金属を除いた全ての試料が測定できたのに対し、IR では鉛筆、DLC や TiN の薄膜で波形が得られなかった。測定可能な振動モードの関係からラマンでは炭素の共有結合などを含む無機物、IR では主に有機物の測定に秀でていとされており、今回選定したサンプルは無機物が多くラマンの方が測定可能な対象が多くなったと考えられる。また 3.1 節から 3.5 節の結果よりラマンでは結晶性の評価や容器を用いた測定、水の影響を受けない点で優れており、IR では蛍光の影響を受けない測定や ATR での測定が簡便な点で優れていることが分かった。また、今回は示していないが IR には気体セルや液体セルなど試料形態に合わせて精度よく測定するためのオプションが豊富という特徴もある。

4. まとめ

顕微ラマン分光装置および FT-IR 装置を用いた分析を行い、以下の成果を得た。

- (1) 顕微ラマンおよび FT-IR 装置の得手不得手とする試料、評価項目、測定方法を体系的に把握できた。
- (2) 実際の分析を通して機器操作や分析技術、装置の知識を向上させることができた。

5. 謝辞

本研修には本学産学官連携本部の所有の装置を使用させて頂いた。また、測定や考察にあたり同スタッフの長谷川安男氏、阿良田吉昭氏および機械工学専攻の木幡護氏に有益なご助言を頂いた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 日本分光学会：赤外・ラマン分光法 (2009)
- 2) 日本分光学会：顕微分光法 (2009)
- 3) 化学同人：機器分析の手引き (1996)